日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 9月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-265951

[ST.10/C]:

[JP2002-265951]

出 願 人 Applicant(s):

ソニー株式会社

2003年 6月30日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】

特許願

【整理番号】

0290365801

【提出日】

平成14年 9月11日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

H01M 4/02

【発明者】

【住所又は居所】

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー

福島株式会社内

【氏名】

小丸 篤雄

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極基材上に負極活物質を有する負極活物質層が形成された負極と、正極基材上に正極活物質を有する正極活物質層が形成された正極と、電解質塩を有する電解質とを備える電池において、

上記負極基材及び/又は上記正極基材は、ポリマーを含有する樹脂層と、導電性金属を含有する金属層とを有していることを特徴とする電池。

【請求項2】 上記樹脂層は、上記ポリマーとしてオレフィン系樹脂、イオウ含有樹脂、窒素含有樹脂、フッ素含有樹脂のうちの一種以上を含有し、

上記金属層は、上記導電性金属として銅、ニッケル、チタン、ステンレス、鉄、アルミニウムのうちの一種以上を含有していることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項3】 上記樹脂層は、一主面から他主面に貫通する貫通孔が一つ以上 設けられていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項4】 上記金属層は、上記樹脂層の両主面上に、互いに電気的に接触するように薄膜形成技術によって成膜されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項5】 上記ポリマーは、真比重が0.9g/cc以上、1.8g/cc以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項6】 上記ポリマーは、熱伝導率が 3×10^{-4} cal/cm²・s e c・(K・cm⁻¹) $^{-1}$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項7】 上記負極は、上記負極活物質として炭素質材料を含有し、

上記正極は、上記正極活物質として一般式 M_xO_y (式中Mは遷移金属のうちの一種以上であり、 $x \ge 1$ であり、 $y \ge 1$ である。)で示される遷移金属酸化物、一般式 $Li_xM_yO_z$ (式中MはCo、Ni、Mn、Fe、Al、V、Tio うちの何れか一種以上であり、 $x \ge 1$ 、 $y \ge 1$ 、 $z \ge 2$ である。)で示されるリチウム複合酸化物のうちの一種又は複数種を含有していることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項8】 帯状に形成された上記負極と、帯状に形成された上記正極とが、セパレータを介して長手方向に捲回されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、負極、正極、電解質を備え、エネルギー密度が大幅に向上された電池に関する。

[0002]

【従来の技術】

近年においては、例えばノート型パーソナルコンピュータ、携帯型電話機、カメラー体型VTR (video tape recorder)等の電子機器の電源として、軽量で高エネルギー密度な二次電池の開発が進められている。この高いエネルギー密度を有する二次電池としては、例えば鉛電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等といった水系電解液電池よりも大きなエネルギー密度を有するリチウム二次電池がある。

[0003]

このリチウム二次電池では、充電時に負極上にリチウムを析出しやすく、充放 電の繰り返しにより析出したリチウムがデンドライト状に成長する虞があり、例 えば析出したリチウムが不活性となって電池容量を低下させるといった不具合が 起こることがある。

[0004]

このような問題を解決する二次電池として、負極に炭素質材料を用いたリチウムイオン二次電池がある。具体的には、粒状の炭素質材料をバインダーと一緒に押し固めることで形成される負極を用いたリチウムイオン二次電池がある。

[0005]

このリチウムイオン二次電池は、負極に用いる炭素質材料、例えば黒鉛等の黒 鉛層間にリチウムをインターカレーションさせる反応を電池反応に用いている。 このため、リチウムイオン二次電池では、負極活物質にリチウムのドープ/脱ド ープが可能な炭素質材料が用いられる。これにより、リチウムイオン二次電池では、充電時に負極にリチウムが析出することが抑制されて、優れた電池特性を得ることが可能である。また、このリチウムイオン二次電池においては、負極に用いられる炭素質材料が空気中でも安定なため、電池を生産する際の歩留まりを向上させることができる。

[0.006]

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上述したリチウムイオン二次電池では、水系電解液電池等に比べて エネルギー密度を大きくできるが、近年の電子機器の消費電力の増大に伴い、更 なるエネルギー密度の向上が求められている。特に、リチウムイオン二次電池で は、携帯型の電子機器等で使用される場合、更なる軽量化、高エネルギー密度化 が求められており、軽量化は重要な課題となっている。

[0007]

そこで、本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、軽量化、高エネルギー密度化が図られた電池を提供することを目的としている。

[0008]

【課題を解決するための手段】

上述した目的を達成する本発明に係る電池は、負極基材上に負極活物質を有する負極活物質層が形成された負極と、正極基材上に正極活物質を有する正極活物質層が形成された正極と、電解質塩を有する電解質とを備える電池であって、負極基材及び/又は正極基材は、ポリマーを含有する樹脂層と、導電性金属を含有する金属層とを有していることを特徴としている。

[0009]

この電池では、ポリマーを含有して金属等に比べて真比重が小さい樹脂層が負極基材及び/又は正極基材を大幅に軽量化させ、導電性金属を含有する金属層が 負極基材及び/又は正極基材に電子伝導性を持たせる。

[0010]

これにより、この電池では、負極基材及び/又は正極基材の大幅な軽量化により、電池全体の軽量化を図ることができ、単位重量当たりの電池容量、いわゆる

エネルギー密度を大きくできる。

[0011]

【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した電池について、図1に示す円筒形のリチウムイオン二次電池(以下、電池と記す。)1を参照にして説明する。この電池1は、非水電解質電池であり、発電要素となる電池素子2が外装缶3に非水電解液4と一緒に封入された構造となっている。

[0012]

電池素子2は、帯状の負極5と、帯状の正極6とが、帯状のセパレータ7を介して密着状態で巻回された構成となっている。

[0013]

負極5は、帯状の負極基材8上に、負極活物質を含有する負極活物質層9が形成された構成となっている。そして、負極5には、負極端子10が負極基材8の所定の位置に、負極基材8の幅方向の一方端部から突出するように接続されている。この負極端子10には、例えば銅やニッケル等といった導電性金属からなる短冊状金属片を用いる。

[0014]

負極5において、負極基材8は、例えばポリマーフィルム等からなる負極樹脂 膜11と、導電性金属等からなる負極金属層12とによって構成されている。

[0015]

負極5において、負極樹脂膜11となるポリマーフィルムの材質としては、例えばオレフィン系樹脂、硫黄含有樹脂、窒素含有樹脂、フッ素含有樹脂等が挙げられ、これらのうちの一種又は複数種を化合して用いる。具体的には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ナイロン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、セルローストリアセテート、マイラー、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等といったポリマーフィルムを用いる。

[0016]

負極樹脂膜11に用いられるポリマーフィルムにおいては、真比重を軽くして

電池1の単位重量当たりの電池容量、いわゆるエネルギー密度を向上させるために、炭素より大きな元素番号を有する元素の含有率を抑えて、従来の金属箔等からなる負極基材より真比重を小さくさせる。具体的に、ポリマーフィルムの真比重は、0.9g/cc以上、1.8g/cc以下の範囲にすることが好ましく、更に好ましくは0.93g/cc以上、1.4g/cc以下の範囲である。ポリマーフィルムにおいては、真比重が上述した範囲から外れると、例えば引っ張り強度、引っ張り弾性、熱伝導率等といった特性で適切な性能を得ることが困難になる。

[0017]

[0018]

さらに、負極樹脂膜 1 1 に用いられるポリマーフィルムでは、負極活物質層 9 等の充放電に伴う膨張収縮による影響を抑えるために、所定の強さの引っ張り弾性が必要となる。具体的に、ポリマーフィルムの引っ張り弾性(ASTM:D7 9 0)は、2 0 k g f / m 2 以上が好ましく、更に好ましくは 7 0 k g f / m 2 であり、最も好ましくは 1 0 0 k g f / m 2 である。

[0019]

以上のような引っ張り強度及び引っ張り弾性を有するポリマーとしては、例えば高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、セルローストリアセテート、マイラー、ポリカーボネート、ポリイミド等が挙げられる。このようなポリマー等からなる負極樹脂膜11を用いた負極基材8では、電池1の製造時に、破断することが抑制されて、製造歩留まりを向上させるように作用する。

[0020]

さらにまた、負極樹脂膜11に用いられるポリマーフィルムでは、電池1を充

放電した際に生じる熱等を適切に外部に逃がすために熱伝導率が高い方が好ましい。具体的に、ポリマーフィルムの熱伝導率(ASTM:C177)は、 3×10^{-4} cal/cm²·sec·($K\cdot$ cm⁻¹) ⁻¹ 以上が好ましい。このような熱伝導率を有するポリマーとしては、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、セルローストリアセテート、マイラー、ポリカーボネート等が挙げられる。

[0021]

負極基材 8 における負極金属層 1 2 には、良好な電子伝導性を有し、比較的に軽量な金属であれば使用可能である。具体的には、例えば銅、ニッケル、チタン、ステンレス、鉄、アルミニウム等が挙げられ、これらのうちの一種以上を用いる。なお、負極 5 においては、負極金属層 1 2 にアルミニウムを用いた場合、電子伝導の効果は最も期待できるが、リチウムと合金化しないように、リチウムと合金化しない金属、例えば銅等で周囲を被覆して露出しないようにさせる必要がある。

[0022]

そして、この負極金属層12は、例えば蒸着、スパッタ、電気めっき、無電解めっき等といった薄膜形成技術により、負極樹脂膜11の主面上に数μm程度の厚みに成膜される。これにより、負極金属層12は、負極基材8の導電性を高めて負極活物質層9に適切に電流が流れるように作用する。

[0023]

また、負極金属層12は、負極樹脂膜11の両主面上に成膜された場合、一主面上の金属膜と他主面上の金属膜とが互いに導通されるように成膜されている。これにより、負極基材8では、両主面上に負極活物質層9が形成された場合でも、両主面上に形成された負極活物質層9に対して適切に電流を流すことができ、負極5の導電性を高めることができる。負極金属層12は、負極樹脂膜11の縁端部まで、すなわち負極樹脂膜11の表面全てを覆うように成膜されることで、負極5の導電性を更に高めるように作用する。

[0024]

以上のような構成の負極基材 8 では、負極樹脂膜 1 1 がポリマーフィルム等からなり、従来のような電極基材に金属箔だけ用いた場合に比べ、真比重を大幅に小さくできることから、電池 1 を軽量化、高エネルギー密度化させることができる。

[0025]

この負極基材 8 では、負極樹脂膜 1 1 に用いるポリマーフィルムの引っ張り強度が、従来のような電極基材に金属箔だけを用いた場合に比べ、大幅に大きくなることから、電池 1 の製造歩留まりを向上できる。

[0026]

この負極基材 8 は、負極樹脂膜 1 1 に一主面から他主面に貫通する貫通孔が一つ以上設けることにより、負極樹脂膜 1 1 の両主面上に成膜された負極金属層 1 2 同士の電気的な接触が大きくなり、電子伝導性を高めることができる。

[0027]

また、この負極基材 8 は、その厚みが $2 \ 0 \ \mu$ m以下になっており、 $1 \ 0 \ \mu$ m程度の厚みにして用いることが好ましい。負極基材 8 の厚みが薄すぎると、例えば負極基材 8 の引っ張り強度等が低下して電池 1 の製造歩留まりが悪くなる。一方、負極基材 8 の厚みが $2 \ 0 \ \mu$ mより厚くなると、電池内部で負極基材 8 が占める割合が多くなって電池容量を低下させてしまう。したがって、負極基材 8 では、その厚みが $2 \ 0 \ \mu$ m以下にすることにより、電池 1 の製造歩留まりの低下や、電池容量の低下を防止できる。

[0028]

負極5において、負極活物質層9は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合 剤塗液を負極基板8の主面上に塗布、乾燥、加圧することにより、負極基材8の 主面上に圧縮形成されている。

[0029]

そして、負極活物質層 9 に含有される負極活物質には、リチウム、リチウム合金、又はリチウムイオンをドープ/脱ドープできる炭素質材料等が用いられる。 具体的に、リチウムのドープ/脱ドープが可能な炭素質材料としては、例えば易 黒鉛化性炭素、黒鉛、難黒鉛化性炭素等を挙げることができる。

[0030]

炭素質材料のうち、難黒鉛化性炭素としては、例えばフルフリルアルコール又はフルフラールのモノポリマやコポリマ、他の樹脂との共重合よりなるフラン樹脂を焼成し、炭素化したものが挙げられる。また、難黒鉛化性炭素は、物性パラメータとして、(002)面間隔は0.37nm以上であり、真密度は1.70g/cm³未満であり、空気中での示差熱分析(DTA)において700℃以上に発熱ピークを持たないものが好ましい。上述した物性パラメータを有する難黒鉛化性炭素は、容量の大きい負極活物質となる。

[0031]

この難黒鉛化性炭素を作製する場合、その出発原料となる有機材料としては、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドオミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)等の共役系樹脂、セルロース及びその誘導体、任意の有機高分子系化合物を使用することができる。

[0032]

また、特定のH/C原子比を有する石油ピッチに酸素を含む官能基を導入して 酸素架橋したものも、上述したフラン樹脂と同様に、温度が400℃以上である 炭素化の過程で溶融することなく、固相状態で最終の難黒鉛化性炭素となる。

[0033]

ここで、石油ピッチは、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留(例えば、真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留である。)、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られる。このとき、石油ピッチのH/C原子比が重要であり、難黒鉛化炭素とするには、このH/C原子比を0.6~0.8とする必要がある。

[0034]

石油ピッチに酸素を含む官能基を導入する手法としては、例えば硝酸や混酸、硫酸、次亜塩素酸等の水溶液による湿式法、酸化性ガス(例えば酸素である。)による乾式法、硫黄や硝酸アンモニア、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄等の固体試薬による反応等があげられる。また、石油ピッチの酸素含有率は、特に限定さ

れないが、特開平3-252053号公報に開示されているように、3%以上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましい。この酸素含有率を上述のように制御することにより、最終的に製造される炭素質材料は、(002)面間隔が0.37nm以上となると共に空気中でのDTAが700℃以上に発熱ピークを持たなくなることから、容量が大きくなる。

[0035]

また、特願2001-197596号公報に記載されるリン、酸素、炭素を主成分とする化合物も難黒鉛化性炭素と同様の物性パラメータを示し、負極活物質として利用可能である。

[0036]

更に、他のあらゆる有機材料について、酸素架橋処理等によって固相炭素化過程を経て、難黒鉛化性炭素となるのであれば、出発原料として使用可能である。なお、この酸素架橋を行うための処理方法は限定されない。

[0037]

難黒鉛化性炭素を作製する場合には、上述した有機材料を $300\sim700$ ℃で炭化した後、昇温速度を毎分 $1\sim100$ ℃、到達温度を $900\sim1300$ ℃、到達温度における保持時間を $0\sim30$ 時間として焼成する。なお、場合によっては炭化操作を省略してもよい。

[0038]

このようにして得られた難黒鉛化性炭素は、粉砕、分級されて負極活物質となる。なお、この粉砕は、炭化、か焼、高温熱処理の前後或いは昇温過程の間等のうち何れで行ってもよい。

[0039]

炭素質材料のうち、黒鉛としては、天然黒鉛、有機材料を炭素化した後に高温 処理された人造黒鉛が挙げられる。

[0040]

人造黒鉛は、石炭やピッチ等の有機化合物を出発原料として作製される。ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留(例えば、真空蒸留、常圧蒸留、スチーム

蒸留である。)、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、木材乾留時に生成するピッチ等もある。なお、ピッチとなる出発原料としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3,5 - ジメチルフェノール樹脂等が挙げられる。

[0041]

また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物及びその他の誘導体(例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等)或いは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物及びその他の誘導体等が挙げられる

[0042]

人造黒鉛を作製する場合には、先ず、上述した有機材料を窒素等の不活性ガス 気流中、300~700℃で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度を毎分1 ~100℃、到達温度を900~1500℃、到達温度における保持時間を0~ 30時間としてか焼する。(なお、このプロセスまで経たものが、易黒鉛化性炭 素材料である。)次に、2000℃以上、より好ましくは2500℃以上で熱処 理する。なお、場合によっては炭化やか焼操作を省略してもよい。

[0043]

このようにして得られた人造黒鉛は、粉砕、分級されて負極活物質となる。なお、この粉砕は、炭化、か焼、或いは昇温過程の間等のうち何れで行ってもよい。最終的には、粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。

[0044]

黒鉛の真密度は 2. 1 g/cm^3 以上であることが好ましく、 2. 1 8 g/cm^3 以上であることがより好ましい。このような真密度を得るには、 X線回折法で得られる (002) 面間隔は 0. 3 4 nm未満、より好ましくは 0. 3 3 5 nm m以上、 0. 3 3 7 nm以下の範囲であり、 (002) 面の C 軸結晶子厚みは 1 4 nm以上であることが必要である。

[0045]

また、電池のサイクル経過に伴う容量劣化を改善し、電池のサイクル寿命を長寿命化するためには、黒鉛材料の嵩密度及び形状パラメータ×平均値が重要である。

[0046]

すなわち、黒鉛は、JISK-1469に記載される方法により測定された嵩密度が $0.4g/cm^3$ 以上であることが好ましく、 $0.5g/cm^3$ 以上であることがより好ましく、 $0.6g/cm^3$ 以上であることが最も好ましい。嵩密度が $0.4g/cm^3$ 以上である黒鉛を含有する負極5は、負極活物質層から負極材料が剥がれ落ちることがなく、電極構造が良好である。従って、このような負極5を有する電池1は、サイクル寿命が延長することになる。

[0047]

さらに、長いサイクル寿命を得るには、嵩密度が上述した範囲であると共に、一般式x=(W/T)×(L/T)で示される形状パラメータxの平均値が125以下である黒鉛を用いることが好ましい。

[0048]

形状パラメータ×とは、扁平な円柱状或いは直方体状である粉末状の黒鉛において、この黒鉛の最も厚さの薄い部分の厚みをTとし、長軸方向の長さLとし、長軸と直交する方向の長さをWとしたとき、LとWそれぞれをTで除した値の積×である。黒鉛は、形状パラメータ×が小さいほど底面積に対する高さが高く、扁平度が小さい粉末であると言える。

[0049]

嵩密度が上述の範囲内であって、且つこの平均形状パラメータ×の平均値が125以下である黒鉛材料を用いて構成された負極5は、電極構造が良好であり、より長いサイクル寿命が得られる。なお、平均形状パラメータ×の平均値は、2以上、115以下の範囲であることがより好ましく、2以上、100以下の範囲であることがより好ましい。

[0050]

また、黒鉛は、レーザ回折法により求められる粒度分布において、累積10%

粒径が 3μ m以上であり、累積50%粒径が 10μ m以上であり、累積90%粒径が 70μ m以下であることが好ましい。特に、黒鉛の累積90%粒径が 60μ m以下である場合、初期不良が大きく低減される。

[0051]

粒度分布に幅を持たせることで、黒鉛を効率的に電極へ充填することが可能となる。また、黒鉛の粒度分布は正規分布に近いことが好ましい。粒径の小さな粒子の分布数が多い場合、過充電等の異常事態に発熱する発熱温度が高くなる虞がある。一方、粒径の大きな粒子の分布数が多い場合、初期充電池に電圧低下等の不良が生じる虞がある。これは、充電に伴い負極5を構成する黒鉛層間にリチウムイオンが挿入されると、この黒鉛の結晶子が約10%膨張するので、負極5が正極6やセパレータ7を圧迫する可能性があるためである。

[0052]

したがって、粒径の大きい粒子から小さい粒子までバランスよく配合された粒 度分布を有する黒鉛を用いることにより、より高い信頼性を有する電池1が得ら れる。

[0053]

また、黒鉛粒子の破壊強度の平均値は6kgf/mm²以上であることが好ましい。一般に、結晶性が高い黒鉛はα軸方向に黒鉛六角網面が発達しており、その積み重なりによってc軸の結晶子が成り立っている。しかし、炭素六角面同士の結合はファンデルワールス力という弱い結合であるため、応力に対して変形しやすい。そのため、黒鉛を圧縮成形して電極に充填する際に、低温で焼成された炭素質材料よりも潰れやすく、空孔を確保することが難しい。炭素質材料においては、空孔に非水電解液4を保持するので、空孔が多く存在するほど非水電解液4も十分に存在し、放電時におけるイオン拡散が良好となる。

[0054]

言い換えると、黒鉛粒子の破壊強度の平均値は6kgf/mm²以上であることにより、黒鉛は空孔を十分に確保することができ、非水電解液4を十分に保持することができる。したがって、このような黒鉛を用いた電池1では、負極5でのイオン拡散が良好となるので、負荷特性が向上する。

[0055]

また、負極活物質として、炭素材料成型体を熱処理して黒鉛化した黒鉛化成型体を粉砕、分級して用いることが好ましい。この黒鉛化成型体は、上述した黒鉛と比較すると嵩密度がより高く、破壊強度がより高い。

[0056]

黒鉛化成型体は、フィラーとなるコークスと、成型剤或いは焼結剤としてのバインダーピッチとを混合してバインダーピッチを炭素化した後、ピッチを含浸して炭素化し、さらに黒鉛化されて得られる。また、フィラー自身に成形性、焼結性を付与した原料を用い、同様の黒鉛化成型体を得ることが可能である。

[0057]

また、フィラーとなるコークスとバインダーピッチとからなるため、黒鉛化後に多結晶対となり、且つ原料に硫黄や窒素といった元素を含み熱処理時にガスとなって発生するため、その通り道としてのミクロな空孔を含み、負極材料としてのリチウムイオンのドープ/脱ドープを行いやすい。さらに、工業的に処理効率が高いという利点もある。

[0058]

炭素質材料のうち、易黒鉛化性炭素は、上述のように人造黒鉛と同様の出発原料から作製される。石炭やピッチは、炭素化の途中、最高400℃程度において液状として存在し、その温度で保持することで芳香族環同士が縮合して多環化し、積層配向した状態となる。その後、500℃以上の温度になると、固体の炭素前駆体、即ちセミコークスを形成する。このような過程は、易黒鉛化性炭素の典型的な生成過程であり、液相炭化過程と呼ぶ。

[0059]

負極5においては、負極活物質層9に、上述した炭素質材料等の他に、負極活物質としてリチウムのドープ/脱ドープが可能な金属や、金属化合物等を含有させることもできる。

[0060]

炭素質材料以外の負極活物質としては、例えばリチウムと合金化可能な金属元素をMとしたときに $M_{x}M'_{y}$ Li $_{z}$ (M)はLi元素及びM元素以外の金属元素

であり、xはOより大きな数値であり、y及びzはO以上の数値である。)の化学式で示される金属化合物等を用いる。この化学式で示される金属化合物においては、例えば半導体元素であるB、Si、As等もリチウムと合金化可能な金属元素として用いてもよい。具体的に、負極活物質としては、例えばMg、B、A1、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y、As等の金属元素及びこれらの金属元素を含有する金属化合物、Li-A1、Li-A1-M(Mは2A族、3B族、4B族の遷移金属元素のうち何れか一種又は複数種である。)、A1Sb、CuMgSb等を用いる。

[0061]

特に、リチウムと合金化可能な金属元素には、 3 B族典型元素が好ましく、これらの中でもS i、 S n が好ましく、更にはS i を用いることが好ましい。 具体的には、 $M_{\times}S$ i、 $M_{\times}S$ n(MはS i、S n以外の一種以上の元素であり、 X は O 以上の数値である。)の化学式で示されるS i 化合物、S n 化合物等として例えばS i B A 、 S i B A 、 B i B A 、 B i B A 、 B i B A 、 B i B A 、 B i B A 、 B i B A 、 B i B A 、 B i B A 、 B i B A 、 B i B A 、 B i B A 、 B i B A 、 B i B i B A 、 B i B i B case B i

[0062]

また、負極活物質層 9 には、上述した炭素質材料、金属、金属化合物等の他に、リチウムと合金化しない金属、例えば Co、Cu、Fe、Mn、Mo、Nb、Ti、V、Cr、W等、これらの金属を含有する化合物等を含有させることも可能である。さらに、負極活物質層 9 には、上述した炭素質材料、金属、金属化合物等の他に、例えば金属酸化物等を含有させることも可能である。金属酸化物としては、遷移金属を含む酸化物が好適であり、例えば酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ、酸化硅素等を主体とする結晶化合物或いは非晶質化合物が挙げられる。特に、負極活物質層 9 に含有させる場合、充放電電位が金属リチウムに近い化合物が好ましい。

[0063]

なお、負極5において、負極活物質層9に用いられる結着剤としては、この種

の非水電解質電池に通常用いられている公知の樹脂材料からなる結着剤を用いる ことができ、具体的にはポリフッ化ビニリデンやスチレンブタジエンゴム等を用 いる。

[0064]

正極6は、帯状の正極基材13上に、正極活物質を含有する正極活物質層14 が形成された構成となっている。そして、正極6には、正極端子15が正極基材 13の所定の位置に、正極基材13の幅方向の一方端部から突出するように接続 されている。この正極端子15には、例えばアルミニウム等といった導電性金属 からなる短冊状金属片を用いる。

[0065]

正極6において、正極基材13は、例えばポリマーフィルム等からなる正極樹 脂膜16と、導電性金属等からなる正極金属層17とによって構成されている。

[0066]

正極6において、正極樹脂膜16となるポリマーフィルムの材質としては、上述した負極樹脂膜11と同様の例えばオレフィン系樹脂、硫黄含有樹脂、窒素含有樹脂、フッ素含有樹脂等を用いる。このため、正極6では、正極樹脂膜16の例えば真比重、引っ張り強度、引っ張り弾性、熱伝導率等といった特性が上述した負極樹脂膜16と同様となり、電池1の軽量化、高エネルギー密度化が図れると共に、製造歩留まりを向上させることができる。

[0067]

正極基材 1 3 における正極金属層 1 7 には、上述した負極金属層 1 2 と同様に、良好な電子伝導性を有し、比較的に軽量な金属、具体的には例えば銅、ニッケル、チタン、ステンレス、鉄、アルミニウム等を用いる。特に、正極金属層 1 7 には、電子伝導性を大きくできるアルミニウムを用いることが好ましい。

[0068]

そして、この正極金属層17は、例えば蒸着、スパッタ、電気めっき、無電解めっき等といった薄膜形成技術により、正極樹脂膜16の主面上に数μm程度の厚みに成膜される。これにより、正極金属層17は、正極基材13の導電性を高めて正極活物質層14に適切に電流が流れるように作用する。

[0069]

また、正極金属層17は、正極樹脂膜16の両主面上に成膜された場合、一主面上の金属膜と他主面上の金属膜とが互いに導通されることで、正極基材13の両主面上に形成された正極活物質層14に対して適切に電流を流すことができ、正極6の導電性を高めることができる。

[0070]

このような構成の正極基材13では、正極樹脂膜16がポリマーフィルム等からなり、負極樹脂膜11と同様に、真比重を大幅に小さくできることから、電池1を軽量化、高エネルギー密度化させることができる。

[0071]

また、この正極基材13は、正極樹脂膜16に一主面から他主面に貫通する貫通孔を一つ以上設けることにより、正極樹脂膜16の両主面上に成膜された正極金属層17同士の電気的な接触が大きくなり、電子伝導性を高めることができる

[0072]

さらに、この正極基材 1 3 では、上述した負極基材 8 と同様に、その厚みが 5 μ m以上、 2 0 μ m以下の範囲になっていることにより、電池 1 の製造歩留まりの低下や、電池容量の低下を防止できる。

[0073]

正極6において、正極活物質層14は、正極活物質と導電材と結着剤とを含有する正極合剤塗液を正極基板13の主面上に塗布、乾燥、加圧することにより、正極基材13の主面上に圧縮形成されている。なお、この正極6においては、正極活物質層14に含有される結合剤として、この種の非水電解質電池に通常用いられている公知の樹脂材料を用いることができる。具体的には、結合剤として例えばポリフッ化ビニリデン等を用いる。また、正極6においては、正極活物質層14に含有される導電材として、この種の非水電解質電池に通常用いられている公知のものを用いることができる。具体的には、導電材として例えばカーボンブラック、グラファイト等を用いる。

[0074]

この正極6において、正極活物質層14に含有される正極活物質としては、例 えば酸化物、硫化物、窒化物、珪素化合物、リチウム含有化合物、複合金属化合 、合金等を用いることができる。

[0075]

[0076]

電池素子2において、セパレータ7は、負極5と正極6とを離間させるものであり、この種の非水電解質電池の絶縁性多孔質膜として通常用いられている公知の材料を用いることができる。具体的には、例えばポリプロピレン、ポリエチレン等の高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータ7の厚みはできるだけ薄い方が好ましく、その厚みを30μm以下にして用いる。

[0077]

外装缶 3 は、例えば有底筒状容器であり、底面が円状等の形状を有している。 外装缶 3 は、円状を呈する底面を備えていることに限定されることはなく、例えば矩形状、扁平円状等の底面を有する有底筒状容器も適用可能である。また、外 装缶 3 は、負極 5 と導通する場合、例えば鉄、ステンレス、ニッケル等といった 導電性金属で形成される。外装缶 3 は、例えば鉄等で形成された場合、防錆や導 電性向上のために、その表面にはニッケルめっき等が施されることになる。

[0078]

非水電解液 4 は、例えば非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水溶液である。非水電解液 4 において、非水溶媒には、電解質塩の溶解能力の高い高誘電率溶媒を主溶媒として用いることが前提となるが、例えば電解質イオンの輸送能力の高い低粘度溶媒等を添加した混合溶媒も使用可能である。

[0079]

高誘電率溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)、スルホラン類、ブチロラクトン類、バレロラクトン類等があげられる。低粘度溶媒としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の対称或いは非対称の鎖状炭酸エステル等が挙げられる。これらの非水溶媒は、1種類を単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

[0080]

なお、非水溶媒の主溶媒としてPCと負極活物質として黒鉛類と組み合わせて使用した場合、PCは黒鉛類より分解される虞があり、電池容量が減少する可能性がある。このため、負極活物質として黒鉛類を用いる場合には、非水溶媒の主溶媒として、黒鉛類により分解されにくいEC又はECの水素原子をハロゲン元素で置換した構造の化合物を用いる。

[0081]

また、この場合、黒鉛類により分解されにくいEC又はECの水素原子をハロゲン元素で置換した構造の化合物の一部を第2成分溶媒で置換することにより、良好な電池特性が得られる。この第2成分溶媒としては、PC、BC、VC、1,2ージメトキシエタン、1,2ージエトキシエタン、γーブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2ーメチルテトラヒドロフラン、1,3ージオキソラン、4ーメチルー1,3ージオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン等が挙げられる。特に、PC、BC、VC等の炭酸エステル系溶媒を用いることが好ましく、その添加量は10 v o 1 %未満であることが好ましい。

[0082]

非水電解液4において、電解質塩としては、イオン伝導性を示すリチウム塩で

あれば特に限定されることはなく、例えばLiСlО $_4$ 、LiAsF $_6$ 、LiPF $_6$ 、LiBF $_4$ 、LiB(С $_6$ Н $_5$) $_4$ 、СН $_3$ SO $_3$ Li、СF $_3$ SO $_3$ Li、LiN (CF $_3$ SO $_2$) $_2$ 、LiС(CF $_3$ SO $_2$) $_3$ 、LiСl、LiB r 等が挙げられ、これらのうちの一種又は複数種を混合して用いる。

[0083]

以上のような構成の電池1は、次のようにして製造される。先ず、負極5における負極基板8を作製する。負極基板8を作製する際は、上述したポリマーフィルムからなる負極樹脂膜11の主面上に、薄膜形成技術により上述した導電性金属を成膜することで負極金属層12が成膜される。このようにして、負極基材8を作製する。

[0084]

次に、負極5における負極活物質層9を作製する。負極活物質層9を作製する際は、上述した負極活物質と、結着剤とを含有する負極合剤塗液を調製し、この 負極合剤塗液を負極基材8の主面上に均一に塗布し、乾燥した後に、圧縮するこ とで負極活物質層9を形成する。

[0085]

そして、以上のようにして形成された負極基材 8 及び負極活物質層 9 は、一括して所定の寸法に裁断され、負極基材 8 には、所定の位置に負極端子 1 0 が例えば超音波溶接等で取り付けられる。このようにして、長尺状の負極 5 が作製される。

[0086]

次に、正極6における正極基板13を作製する。正極基板13を作製する際は、上述したポリマーフィルムからなる正極樹脂膜16の主面上に、薄膜形成技術により上述した導電性金属を成膜することで正極金属層17が成膜される。このようにして、正極基材13を作製する。

[0087]

次に、正極6における正極活物質層14を作製する。正極活物質層14を作製する際は、上述した正極活物質と、導電材と、結着剤とを含有する正極合剤塗液 を調製し、この正極合剤塗液を正極基材13の主面上に均一に塗布し、乾燥した 後に、圧縮することで正極活物質層14を形成する。

[0088]

そして、以上のようにして形成された正極基材13及び正極活物質層14は、 一括して所定の寸法に裁断され、正極基材13には、所定の位置に正極端子15 が例えば超音波溶接等で取り付けられる。このようにして、長尺状の正極6が作 製される。

[0089]

次に、負極5と正極6とを、長尺状のセパレータ7を介して積層し、多数回捲回することにより電池素子2を作製する。このとき、電池素子2は、軸方向の一端面から負極端子10が、他端面から正極端子15が突出するように捲回された構成になっている。

[0090]

次に、電池素子2の両端面に絶縁板18a、18bを設置し、さらに電池素子2を外装缶3に収納する。そして、負極5の集電をとるために、負極端子10の電池素子2より突出している部分を外装缶3の底部等に溶接する。これにより、外装缶3は、負極5と導通することとなり、電池1の外部負極となる。また、正極6の集電をとるために、正極端子15の電池素子2より突出している部分を電流遮断用薄板19に溶接する。これにより、正極端子15は、電流遮断用薄板19を介して電池蓋20と電気的に接続されることになる。この電池蓋20は、正極6導通することとなり、電池1の外部正極となる。なお、電流遮断用薄板19は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。

[0091]

次に、電池素子2が収納されている外装缶3の中に非水電解液4を注入する。 この非水電解液4は、上述した電解質塩を、上述した非水溶媒に溶解させて調製 される。次に、アスファルトと塗布したガスケット21を介して外装缶3の開口 部をかしめることにより電池蓋20が固定されて電池1が作製される。

[0092]

なお、この電池1においては、捲回された電池素子2の捲きがゆるむことを防 ぐ粘着テープ22や、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気 体を抜くための安全弁23等が設けられている。

[0093]

このようにして製造される電池1では、負極5及び正極6において、ポリマーフィルム等からなる負極樹脂膜11及び正極樹脂蔵16の真比重を、従来のような電極基材に金属箔だけ用いた場合に比べて大幅に小さくできることから、大幅な軽量化が可能であり、単位重量当たりの電池容量、いわゆるエネルギー密度を大きくできる。

[0094]

したがって、この電池1は、例えば携帯型の電子機器等の軽量且つ高容量な電源として、幅広く用いることが可能である。

[0095]

以上の例では、非水電解液4を用いた電池1について説明しているが、このことに限定されることはなく、非水電解液4の代わりに例えば無機固体電解質、高分子固体電解質、ゲル状電解質等を用いた場合も適用可能である。無機固体電解質としては、例えば窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。

[0096]

高分子固体電解質は、例えば上述した電解質塩と、電解質塩を含有することでイオン導電性が賦与される高分子化合物とからなる。高分子固体電解質に用いる高分子化合物としては、例えばシリコン、ポリエーテル変性シロキサン、ポリアクリル、ポリアクリロニトリル、ポリフォスファゼン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びこれらの複合ポリマー、架橋ポリマー、変性ポリマー等、アクリロニトリルーブタジエンゴム、ポリアクリロニトリルーブタジエンスチレンゴム、アクリロニトリルー塩化ポリエチレンープロピレンージエンスチレン対路、アクリロニトリルー塩化ビニル樹脂、アクリロニトリルーメタアクリレート樹脂、アクリロニトリルーアクリレート樹脂、ポリエチレンオキサイドの架橋体といったエーテル系高分子等が挙げられ、これのうち何れか一種又は複数種を混合して用いる。

[0097]

また、高分子固体電解質に用いる高分子化合物としては、例えばアクリロニト

リルと、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、イタコン酸、水酸化メチルアクリレート、水酸化エチルアクリレート、アクリルアミド、塩化ビニル、フッ化ビニリデン等のうちの何れか一種以上とを共重合させた共重合体、ポリ(ビニリデンフルオロライド)、ポリ(ビニリデンフルオロライドーco-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライドーco-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライドーco-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライドーco-トリフルオロエチレン)といったフッ素系ポリマー等も挙げられ、これらのうち何れか一種又は複数種を混合して用いる。

[0098]

ゲル状電解質は、上述した非水電解液4と、非水電解液4を吸収してゲル化するマトリックス高分子とからなる。ゲル状電解質に用いるマトリックス高分子としては、例えば上述した高分子化合物のうちで非水電解液4を吸収してゲル化するものであれば用いることが可能である。具体的に、マトリックス高分子としては、例えばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライドーcoーへキサフルオロプロピレン)等のフッ素系高分子、ポリ(エチレンオキサイド)やこれの架橋体等のエーテル系高分子、ポリ(アクリロニトリル)等が挙げられ、これらのうち何れか一種又は複数種を混合して用いる。特に、マトリックス高分子には、酸化還元安定性が良好なフッ素系高分子を用いることが好ましい。

[0099]

また、上述した実施の形態においては、円筒形の電池1を例に挙げて説明しているが、このことに限定されることはなく、例えばコイン型、角型、ボタン型等、外装材に金属製容器等を用いた電池、薄型等、外装材にラミネートフィルム等を用いた電池等、種々の形状や大きさした電池にも適用可能である。

[0100]

さらに、上述した実施の形態においては、非水電解液を用いた非水電解質電池 である電池1を例に挙げて説明しているが、このことに限定されることはなく、 例えば水系電解液一次電池、水系電解液二次電池、非水電解液一次電池等にも適 用可能である。 [0101]

【実施例】

以下、本発明を適用した電池としてリチウムイオン二次電池を実際に作製したサンプルについて説明する。

[0102]

〈サンプル1~サンプル11〉

サンプル1~サンプル11は、負極における負極樹脂膜として表1に示すようなポリマーフィルムを用いて作製されたものである。

[0103]

【表1】

	ボリマー種類	真比重	引張強度	毎び	引張弾性	数伝導率
		(g/cc)	(g/cc) (kgf/mm²)	(%)	(kgf/mm²)	(%) (kgf/mm²) (ca1/cm² · sec · (K · cm⁻¹)⁻¹)
サンプル1	低密度ポリエチレン	16.0	6.0	300	52	8×10 ⁻⁴
サンプル2	高密度ポリエチレン	0.94	2.1	100	120	12×10 ⁻⁴
サンプル3	超高分子ポリエチレン	0.94	2.5	300	01	14×10 ⁻⁴
サンブル4	ポリプロピレン	0.91	3.2	300	120	3×10 ⁻⁴
サンブル5	ナイロン6	1.10	L	300	200	6×10 ⁻⁴
サンプル6	ポリフェニレンスルフィド	1.34	L	3	300	6×10 ⁻⁴
サンプル7	ポリエステルー	1.34	9	300	280	4×10 ⁻¹
871118	ボリエステル-2	1.39	2	02	410	4×10 ⁻¹
サンプル9	セルローストリアセテート	1.30	11.1	10	300	4×10 ⁻⁴
サンブル10	サンブル10 ポリエステル-3 (マイラー)	1.34	320	7	450	+×10-+
サンプル11	ポリカーボネート	1.20	7	5 5	200	5×10 ⁻⁴

[0104]

そして、以下に、サシプル1~サンプル11となるリチウムイオン二次電池の 製造方法を具体的に説明する。

[0105]

リチウムイオン二次電池を製造する際は、先ず、負極における負極基板を作製する。負極基板を作製する際は、表 1 に示した各種ポリマーフィルムからなる厚み 1 3 μ mの 1 2 種類の負極樹脂膜の両主面上に、めっき処理により C u 層を片面当たり 1 μ mの厚みに成膜することで負極金属層をそれぞれ形成させた。この

ようにして、厚みが 15μ mとなるようにされたサンプル $1\sim$ サンプル11の負極基材を作製した。

[0106]

次に、負極活物質となる黒鉛粉末を作製した。黒鉛粉末を作製する際は、フィラーとなる石油ピッチコークスに石炭ピッチを混合した後に、150℃に加熱して加圧成型した。そして、この成型体を不活性ガス雰囲気中300℃で熱処理し、700℃まで昇温させた後に、粉砕、分級して不活性ガス雰囲気中1000℃で熱処理し、黒鉛前駆体を得た。そして、この黒鉛前駆体を不活性ガス雰囲気中1000℃で熱処理した。このようにして、黒鉛粉末を作製した。

[0107]

次に、サンプル1~サンプル11にそれぞれ用いられる負極を作製した。各負極を作製する際は、以上のようにして得られた黒鉛粉末を90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(以下、PVdFと記す。)を10重量部とをN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと記す。)に均質に分散させて負極合剤塗液を得た。そして、得られた負極合剤塗液を、各負極基材の両主面上に均一に塗布、乾燥した後に、ロールプレス機で圧縮して負極活物質層を形成した。このようにして得られた負極活物質層を、負極基材と一括して所定の寸法に裁断し、負極基材の所定の位置に負極端子を取り付けた。以上のようにして、長尺状のサンプル1~サンプル11で用いられる負極をそれぞれ作製させた。

[0108]

[0109]

次に、正極を作製した。この正極を作製する際は、以上のようにして得られた LiCoO₂粉末を91重量部と、導電材としてグラファイトを6重量部と、結 着剤としてPVdFを3重量部とをNMPに均質に分散させて正極合剤塗液を得 た。次に、得られた正極合剤塗液を、正極基材となる厚み20μmのアルミニウム箔上に均一に塗布、乾燥した後に、ロールプレス機で圧縮して正極活物質層を 形成した。このようにして得られた正極活物質層を、正極基材と一括して所定の 寸法に裁断し、正極基材の所定の位置に正極端子を取り付けた。以上のようにして、長尺状の正極を作製させた。

[0110]

次に、電池素子を作製するのに、得られた負極及び正極との間に厚み23μmの多孔質ポリエチレンフィルムよりなるセパレータを介して積層体とし、この積層体を長手方向に多数回捲回した。このようにして、サンプル1~サンプル11で用いられる外径が18mmの電池素子を作製した。このとき、得られた各電池素子では、捲回軸方向の一方端面から負極端子が、他方端面から正極端子が導出するようにした。

[0111]

次に、作製された各電池素子から導出している負極端子を鉄にニッケルメッキを施した外装缶に、正極端子を電池蓋にそれぞれ溶接するとともに、各電池素子を外装缶にそれぞれ収納した。

[0112]

次に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積混合比が1対1の混合溶媒に対してLiPF₆が1モル/リットルとなるように溶解させた非水電解液を作製した。次に、この非水電解液を外装缶内に注入し、アスファルトを塗布したガスケットを介して外装缶の開口部に電池蓋を圧入して外装缶の開口部をかしめることによりで電池蓋を強固に固定した。

[0113]

以上のようにして直径18mm、高さ65mmの円筒形のサンプル1~サンプル11となるリチウムイオン二次池をそれぞれ10個づつ作製した。なお、以下の説明では、便宜上、リチウムイオン二次電池のことを単に電池を称する。

くサンプル12>

サンプル12では、負極基材に厚みが15μmの銅箔を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を10個作製した。

[0114]

そして、以上のように作製したサンプル1~サンプル12の電池について、電 池重量、放電容量、エネルギー密度を測定した。

[0115]

以下、これらの各サンプルにおける、電池重量、初回放電容量、エネルギー密 度の評価結果を表2に示す。

[0116]

【表2】

	負極基材種類	/e卣no	電池重量	初回	エネルギー
		ポリマー厚み		放電容量	阅厥
		(g/cc)	(g)	(mAh)	(Wh/kg)
サンブル1	Cu/低密度ポリエチレン/Cu	0.154	40.6	1960	179
サンプル2	Cu/高密度ポリエチレン/Cu	0.154	40.6	1960	179
サンプル3	Cu/超高分子ポリエチレン/Cu	0.154	40.6	1960	179
サンプル4	Cu/ポリプロピレン/Cu	0.154	40.6	1960	179
サンプル5	Cu/ナイロン6/Cu	0.154	40.6	1960	179
サンプル6	サンプル6 Cu/ポリフェニレンスルフィド/Cu	0.154	40.7	1960	178
サンプル7	Cu/ポリエステル-1/Cu	0.154	40.7	1960	178
サンプル8	Cu/ポリエステル-2/Cu	0.154	40.8	1960	178
サンプル9	Cu/セルローストリアセテート/Cu	0.154	40.7	1960	178
サンプル10	Cu/マイラー/Cu	0.154	40.7	1960	178
サンプル11	Cu/ポリカーボネート/Cu	0.154	40.7	1960	178
サンプル12	Cu箔	0.154	44.0	1960	164

[0117]

なお、サンプル1~サンプル12においては、初回放電容量を以下のようにして測定した。各サンプルの電池に対し、充電電流1A、上限電圧4.2Vの定電流定電圧充電を4時間行い、2時間放置した後に、放電電流1Aで2.5Vまでの定電流放電を行い、初回放電容量を測定した。また、エネルギー密度は、単位重量当たりの初回放電容量を示している。なお、電池重量、初回放電容量は、各サンプルにおける10個の電池より得られた測定値の平均である。

[0118]

表2に示す評価結果から、負極基板の負極樹脂膜としてポリマーフィルムを用いたサンプル1~サンプル11では、負極基板が銅箔だけで構成されたサンプル12に比べ、電池重量が軽く、エネルギー密度が大きくなっていることがわかる

[0119]

サンプル12では、負極基板が銅箔だけで構成されており、負極基板の真比重が負極樹脂膜を複合した場合に比べて大きいことから、電池重量が重くなってしまう。これにより、サンプル12では、初回放電容量が他のサンプルと同等であっても、単位当たりの電池容量、すなわちエネルギー密度が小さくなる。

[0120]

一方、サンプル1~サンプル11では、負極基材がポリマーフィルムからなる 負極樹脂膜と、銅薄膜からなる負極金属層との複合体であり、負極樹脂膜の比重 が銅箔に比べて小さいことから、電池重量を大幅に軽くできる。したがって、サ ンプル1~サンプル11では、電池重量が重いサンプル12に比べてエネルギー 密度を大きくできる。

[0121]

次に、負極樹脂膜と負極金属層との複合材を負極基材に用いた場合の電池重量と、電流の流れ易さとの関係を確認するために、上述したサンプル3とは、負極金属層と負極樹脂膜との厚みの比率を変えて作製したサンプル13~サンプル17の電池について説明する。なお、サンプル3は、負極金属層と負極樹脂膜との厚みの比率が0.154になっている。

[0122]

〈サンプル13〉

サンプル13では、負極基材を作製する際に、厚みが14.8μmの負極樹脂膜の両主面上に、負極金属層を0.1μmの厚みに成膜させ、負極金属層と負極樹脂膜との厚みの比率が0.014となる負極基材を作製した。そして、この負極基材を用いたこと以外は、サンプル3と同様にして電池を10個作製した。

[0123]

〈サンプル14〉

サンプル14では、負極基材を作製する際に、厚みが 14.5μ mの負極樹脂膜の両主面上に、負極金属層を 0.5μ mの厚みに成膜させ、負極金属層と負極樹脂膜との厚みの比率が0.071となる負極基材を作製した。そして、この負極基材を用いたこと以外は、サンプル3と同様にして電池を10個作製した。

[0124]

〈サンプル15〉

サンプル15では、負極基材を作製する際に、厚みが9μmの負極樹脂膜の両主面上に、負極金属層を6μmの厚みに成膜させ、負極金属層と負極樹脂膜との厚みの比率が0.667となる負極基材を作製した。そして、この負極基材を用いたこと以外は、サンプル3と同様にして電池を10個作製した。

[0125]

〈サンプル16〉

サンプル16では、負極基材を作製する際に、厚みが5μmの負極樹脂膜の両主面上に、負極金属層を10μmの厚みに成膜させ、負極金属層と負極樹脂膜との厚みの比率が2となる負極基材を作製した。そして、この負極基材を用いたこと以外は、サンプル3と同様にして電池を10個作製した。

[0126]

〈サンプル17〉

サンプル17では、負極基材を作製する際に、厚みが14μmの負極樹脂膜の両主面上に、負極金属層を1μmの厚みに成膜させ、負極金属層と負極樹脂膜との厚みの比率が14となる負極基材を作製した。そして、この負極基材を用いた

こと以外は、サンプル3と同様にして電池を10個作製した。

[0127]

そして、以上のように作製したサンプル13~サンプル17の電池について、 電池重量、初回放電容量、エネルギー密度、3C放電時の放電容量維持率を測定 した。

[0128]

以下、これらの各サンプルにおける、電池重量、初回放電容量、エネルギー密度、3C放電時の放電容量維持率の評価結果を表3に示す。

[0129]

【表3】

	負極基材種類	/を宣nつ	電池重量	如回	エネルギー	30放電時の
		ポリマー厚み		放電容量	函面	放電容量
00	-					維持率
		(g/cc)	(a)	(mAh)	(Wh/kg)	(%)
サンプル13	Cu/超离分子ポリエチレン/Cu	0.014	40.1	1960	181	02
サンプル14	Cu/超高分子ポリエチレン/Cu	0.071	40.3	1960	180	92
サンプル15	Cu/超高分子ポリエチレン/Cu	0.666	41.6	1960	174	85
サンプル16	Cu/超高分子ポリエチレン/Cu	2	42.7	1960	170	87
サンプルロ	Cu/超高分子ポリエチレン/Cu	14	43.7	1960	166	87

[0130]

なお、サンプル13~サンプル17において、初回放電容量、エネルギー密度は、上述したサンプル1と同様にして測定した。また、3C放電時の放電容量維持率は、以下のようにして求めた。サンプル13~サンプル17の電池を、上述した充電条件で充電し、2時間放置した後に、放電電流値を3C程度となるように設定し、2.5Vまでの定電流放電を行い、3C放電時の放電容量を測定した。そして、3C放電時の放電容量維持率は、初回放電容量に対する3C放電時の

放電容量の比率である。なお、電池重量、初回放電容量、3 C放電時の放電容量 維持率は、各サンプルにおける10個の電池より得られた測定値の平均である。

[0131]

表3に示す評価結果から、負極金属層と負極樹脂膜との厚みの比率を変えて作製したサンプル13~サンプル17では、負極金属層の厚みが厚くなると、3C 放電時の放電容量維持率が大きくなり、負極樹脂層の厚みが厚くなると、電池重量が軽くなってエネルギー密度が大きくなることがわかる。

[0132]

すなわち、負極金属層の厚みが厚くなった場合、負極基材の導電性を高める負極金属層の割合が多くなり、負極の電子伝導性を高めることから、大電流が流れた際の電池容量の低下が抑制される。一方、負極樹脂膜の厚みが厚くなると、金属に比べて真比重が小さい負極樹脂膜の割合が多くなることから、電池重量を軽くでき、エネルギー密度が大きくなる。

[0133]

次に、負極樹脂膜と負極金属層との複合材からなる負極基材に貫通孔を設けた場合の電池特性を確認するために、上述したサンプル10と同様の電池における 負極基材に一個以上貫通孔を設けて作製したサンプル18~サンプル23の電池 について説明する。

[0134]

〈サンプル18〉

サンプル18では、負極基材の所定の位置に直径1mmの貫通孔を1個設けた こと以外は、サンプル10と同様にして電池を10個作製した。

[0135]

〈サンプル19〉

サンプル19では、負極基材の所定の位置に直径1mmの貫通孔を2個設けた こと以外は、サンプル10と同様にして電池を10個作製した。

[0136]

〈サンプル20〉

サンプル20では、負極基材の所定の位置に直径1mmの貫通孔を10個設け

たこと以外は、サンプル10と同様にして電池を10個作製した。

[0137]

〈サンプル21〉

サンプル21では、負極基材の所定の位置に直径1mmの貫通孔を80個設けたこと以外は、サンプル10と同様にして電池を10個作製した。

[0138]

〈サンプル22〉

サンプル22では、負極基材の所定の位置に直径1mmの貫通孔を1200個 設けたこと以外は、サンプル10と同様にして電池を10個作製した。

[0139]

〈サンプル23〉

サンプル23では、負極基材の所定の位置に直径1mmの貫通孔を5000個 設けたこと以外は、サンプル10と同様にして電池を10個作製した。

[0140]

そして、以上のように作製したサンプル18~サンプル23の電池について、 電池重量、放電容量、エネルギー密度、3C放電時の放電容量維持率を測定した

[0141]

以下、これらの各サンプルにおける、電池重量、初回放電容量、エネルギー密度、3C放電時の放電容量維持率の評価結果を表4に示す。

[0142]

【表4】

	負極基材種類	貫通孔数	電池重量	初回	エネルギー	30放電時の
				放電容量	函函	放電容量維持率
			(g)	(mAh)	(Wh/kg)	(%)
サンプル18	Cu/マイラー/Cu	1	40.6	1960	179	82
サンプル19	Cu/マイラー/Cu	2	40.6	1960	179	83
サンプル20	ng/ーヒルム/ng	10	40.6	1960	179	84
サンプル21	nე/一⊆ ৮ ≥ /nე	80	40.6	1960	179	85
サンプル22	no/ーヒトと/no	1200	40.7	1960	178	98
サンプル23	00/一く ナ シ/00	5000	41.0	1960	177	87

[0143]

なお、サンプル18~サンプル23において、初回放電容量、エネルギー密度、3C放電時の放電容量維持率は、上述したサンプル13と同様にして測定した。なお、電池重量、初回放電容量、3C放電時の放電容量維持率は、各サンプルにおける10個の電池より得られた測定値の平均である。

[0144]

表4に示す評価結果から、負極基材に設けられる貫通孔の数を変えて作製した

サンプル18~サンプル23では、貫通孔の数が多くなると、3C放電時の放電 容量維持率が大きくなり、貫通孔の数が少なくなると、電池重量が軽くなってエネルギー密度が大きくなることがわかる。

[0145]

すなわち、負極基材における貫通孔の数が多くなった場合、負極樹脂膜の両主面に成膜された負極金属層が互いに接触する電気的な繋がりが大きくなって負極の電子伝導性を高めることから、大電流が流れた際の電池容量の低下が抑制される。一方、負極基材における貫通孔の数が少なくなった場合、貫通孔が、負極樹脂膜より真比重が大きい負極活物質を含有する負極活物質層で埋まる確率が低いことから、電池重量を軽くでき、エネルギー密度が大きくなる。

[0146]

次に、負極基材おける負極金属層の材質の違いによる電池特性を確認するために、上述したサンプル10とは、負極金属層の材質を変えて作製したサンプル24~サンプル28の電池について説明する。

[0147]

くサンプル24>

サンプル24では、負極基材における負極金属層としてNiをスパッタ法で成膜させたこと以外は、サンプル10と同様にして電池を10個作製した。

[0148]

〈サンプル25〉

サンプル25では、負極基材における負極金属層としてFeをスパッタ法で成 膜させたこと以外は、サンプル10と同様にして電池を10個作製した。

[0149]

くサンプル26>

サンプル26では、負極基材における負極金属層としてSUS304をスパッタ法で成膜させたこと以外は、サンプル10と同様にして電池を10個作製した

[0150]

くサンプル27>

サンプル27では、負極基材における負極金属層としてTiをスパッタ法で成膜させたこと以外は、サンプル10と同様にして電池を10個作製した。

[0151]

〈サンプル28〉

サンプル28では、負極基材における負極樹脂膜の両主面上にA1を片面当たり 0.5μ mづつスパッタ法で成膜した後に、A1層を覆うようにCuを片面当たり 0.5μ mづつスパッタ法で成膜させることで負極金属層を形成したこと以外は、サンプル10と同様にして電池を10個作製した。

[0152]

そして、以上のように作製したサンプル24~サンプル28の電池について、 電池重量、放電容量、エネルギー密度、3C放電時の放電容量維持率を測定した

[0153]

以下、これらの各サンプルにおける、電池重量、初回放電容量、エネルギー密度、3C放電時の放電容量維持率の評価結果を表5に示す。

[0154]

【表5】

	負極基材種類	電池重量	初回	エネルギー	30放電時の
			放電容量	例兩	放電容量維持率
		(g)	(mAh)	(Wh/kg)	(%)
サンプル24	Ni/マイラー/Ni	40.7	0961	178	82
サンプル25	Fe/マイラー/Fe	40.7	1960	178	81
サンプル26	SUS304/マイラー/SUS304	40.7	0961	178	77
サンプル27	Ti/マイラー/Ti	40.5	1960	179	81
サンブル28	Cu/A1/マイラー/A1/Cu	40.5	1960	179	83

[0155]

なお、サンプル24~サンプル28において、初回放電容量、エネルギー密度、3C放電時の放電容量維持率は、上述したサンプル13と同様にして測定した。なお、電池重量、初回放電容量、3C放電時の放電容量維持率は、各サンプルにおける10個の電池より得られた測定値の平均である。

[0156]

表5に示す評価結果から、負極基材おける負極金属層の材質を変えて作製した

サンプル24~サンプル28では、負極金属層に導電性金属を用いれば負極の電子伝導性が高められて3C放電時の放電容量維持率を大きくできることがわかる

[0157]

また、サンプル27や、サンプル28のように、真比重が小さいTiやA1を 負極金属層に含有させることによって、更に電池重量を軽くすることができ、エ ネルギー密度を大きくできる。

[0158]

次に、上述したサンプル10とは、負極樹脂膜の厚みを変えることで負極基材 全体の厚みをかえた作製したサンプル29及びサンプル30の電池について説明 する。

[0159]

〈サンプル29〉

サンプル29では、負極基材を作製する際に、負極樹脂層の厚みが8μmの負極樹脂層を用いること以外は、サンプル10と同様にして厚みが10μmの負極基材を作製した。そして、この負極基材を用いたこと以外は、サンプル10と同様にして電池を10個作製した。

[0160]

〈サンプル30〉

サンプル30では、負極基材を作製する際に、負極樹脂層の厚みが3 μ mの負極樹脂層を用いること以外は、サンプル10と同様にして厚みが5 μ mの負極基材を作製した。そして、この負極基材を用いたこと以外は、サンプル10と同様にして電池を10個作製した。

[0161]

そして、サンプル10、サンプル29及びサンプル30の電池について、放電 容量、良品率を測定した。

[0162]

以下、これらの各サンプルにおける、初回放電容量、良品率の評価結果を表 6 に示す。 [0163]

【表 6】

	負極基材種類	負極基材の厚み	初回放電容量	東四南
	*		(mAh)	(%)
サンプル10	Cu/マイラー/Cu	15	1960	100
サンプル29	Cn/ムイラー/Cn	10	2018	100
サンプル30	Cn/ ムイラー/Cn	5	2075	50

[0164]

なお、サンプル10、サンプル29及びサンプル30において、初回放電容量は、上述したサンプル13と同様にして測定した。なお、初回放電容量、各サンプルにおける10個の電池より得られた測定値の平均である。

[0165]

また、良品率は、以下のようにして求めた。各サンプルを上述した充放電条件

で充放電した際の放電までの2時間放置で、電圧降下が0.02 V以上となった ものを不良品とした。そして、良品率は、各サンプル10個に対する良品数の比 率である。

[0166]

表6に示す評価結果から、負極基板の厚みが10μmより厚いサンプル10及びサンプル29では、負極基板の厚みが5μmであるサンプル30に比べ、良品率が大幅に大きくなっていることがわかる。

[0167]

サンプル30では、負極基板の厚みが薄すぎて、負極基材の引っ張り強度等といった機械的な強度が低下することから、電池を作製する際に負極基板が破断してしまい、電池特性が低下する。

[0168]

これに対し、サンプル10及びサンプル29では、負極基材の厚みが適切であり、負極基材の機械的な強度の低下による電池特性の劣化が抑制される。また、サンプル29では、負極基材の厚みが10μmであり、サンプル10の負極基材よりも薄いことから、その分、負極活物質層を厚くすることが可能となり、電池容量を大きくできる。

[0169]

次に、正極樹脂膜と正極金属層との複合材を正極基材に用いた場合の電池重量と、電流の流れ易さとの関係を確認するために、負極基材に銅箔を用い、正極基材に正極樹脂膜と正極金属層との複合材を用いて作製したサンプル31及びサンプル36の電池について説明する。

[0170]

〈サンプル31〉

サンプル31では、負極を作製する際に、負極基材に厚みが15μmの銅箔を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして負極を作製した。また、正極を作製する際に、マイラーからなる厚み19.8μmの正極樹脂膜の両主面上に、正極金属層として蒸着処理によりA1層を片面当たり0.1μmの厚みに成膜させ、正極金属層と正極樹脂膜との厚みの比率が0.010となる正極基材を用いたこ

と以外は、サンプル1と同様にして正極を作製した。そして、これらの負極及び 正極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を10個作製した。

[0171]

〈サンプル32〉

サンプル32では、正極基材を作製する際に、厚みが19μmの正極樹脂膜の両主面上に、正極金属層を0.5μmの厚みに成膜させ、正極金属層と正極樹脂膜との厚みの比率が0.053となる正極基材を作製した。そして、この正極基材を用いたこと以外は、サンプル31と同様にして電池を10個作製した。

[0172]

〈サンプル33〉

サンプル33では、正極基材を作製する際に、厚みが 18μ mの正極樹脂膜の両主面上に、正極金属層を 1μ mの厚みに成膜させ、正極金属層と正極樹脂膜との厚みの比率が0.111となる正極基材を作製した。そして、この正極基材を用いたこと以外は、サンプル31と同様にして電池を10個作製した。

[0173]

くサンプル34>

サンプル34では、正極基材を作製する際に、厚みが10μmの正極樹脂膜の両主面上に、正極金属層を10μmの厚みに成膜させ、正極金属層と正極樹脂膜との厚みの比率が1となる正極基材を作製した。そして、この正極基材を用いたこと以外は、サンプル31と同様にして電池を10個作製した。

[0174]

〈サンプル35〉

サンプル35では、正極基材を作製する際に、厚みが 6μ mの正極樹脂膜の両主面上に、正極金属層を 14μ mの厚みに成膜させ、正極金属層と正極樹脂膜との厚みの比率が2.333となる正極基材を作製した。そして、この正極基材を用いたこと以外は、サンプル31と同様にして電池を10個作製した。

[0175]

くサンプル36>

サンプル36では、正極基材を作製する際に、厚みが2μmの正極樹脂膜の両

主面上に、正極金属層を18μmの厚みに成膜させ、正極金属層と正極樹脂膜との厚みの比率が9となる正極基材を作製した。そして、この正極基材を用いたこと以外は、サンプル31と同様にして電池を10個作製した。

[0176]

そして、以上のように作製したサンプル31~サンプル36の電池について、 電池重量、初回放電容量、エネルギー密度、3C放電時の放電容量維持率を測定 した。

[0177]

以下、これらの各サンプルにおける、電池重量、初回放電容量、エネルギー密 度、3 C放電時の放電容量維持率の評価結果を表7に示す。

[0178]

【表7】

	負極基材	正極基材	/を宣IA	電池重量	初回	エネルギー	30放電時の
	種類	種類	ポリマー阿み		放電容量	阅阅	放電容量
							維持率
			(a/cc)	(a)	(mAh)	(Wh/kg)	(%)
サンプル31	Cu箔	A1/マイラー/A1	0.010	43.1	1960	168	70
サンプル32	以NO		0.053	43.2	1960	168	70
サンプル33	Cu箔	A1/215-/A1	0.111	43.2	1960	168	70
サンブル34	Cu箔	A1/マイラー/A1	1	43.6	1960	166	9/
サンプル35	Cu箔	A1/マイラー/A1	2.33	43.7	1960	991	83
サンプル36	UCU路	A1/マイラー/A1	6	43.9	1960	165	82

[0179]

なお、サンプル31~サンプル36において、初回放電容量、エネルギー密度、3C放電時の放電容量維持率は、上述したサンプル13と同様にして測定した。なお、電池重量、初回放電容量、3C放電時の放電容量維持率は、各サンプルにおける10個の電池より得られた測定値の平均である。

[0180]

表7に示す評価結果から、正極金属層と正極樹脂膜との厚みの比率を変えて作製したサンプル31~サンプル36では、正極金属層の厚みが厚くなると、3C 放電時の放電容量維持率が大きくなり、正極樹脂層の厚みが厚くなると、電池重

量が軽くなってエネルギー密度が大きくなることがわかる。

[0181]

すなわち、正極金属層の厚みが厚くなった場合、正極基材の導電性を高める正極金属層の割合が多くなり、正極の電子伝導性を高めることから、大電流が流れた際の電池容量の低下が抑制される。一方、正極樹脂膜の厚みが厚くなると、金属に比べて真比重が小さい負極樹脂膜の割合が多くなることから、電池重量を軽くでき、エネルギー密度が大きくなる。このことから、正極基材にも正極樹脂膜と正極金属層との複合材をもちいることで電池の軽量化、高エネルギー密度化が図れることがわかる。

[0182]

したがって、負極基材及び正極基材に樹脂膜と金属層との複合材を用いることで、大幅な軽量化、大幅な高エネルギー化を図ることができる。

[0183]

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明に係る電池によれば、負極基材及び/ 又は正極基材において、ポリマーを含有する樹脂層の真比重を従来の金属箔等に 比べて小さくできることから、大幅な軽量化が可能であり、単位重量当たりの電 池容量、いわゆるエネルギー密度も大きくできる。

[0184]

したがって、この電池は、例えば携帯型の電子機器等の軽量且つ高容量な電源 として、幅広く用いることが可能である。

【図面の簡単な説明】

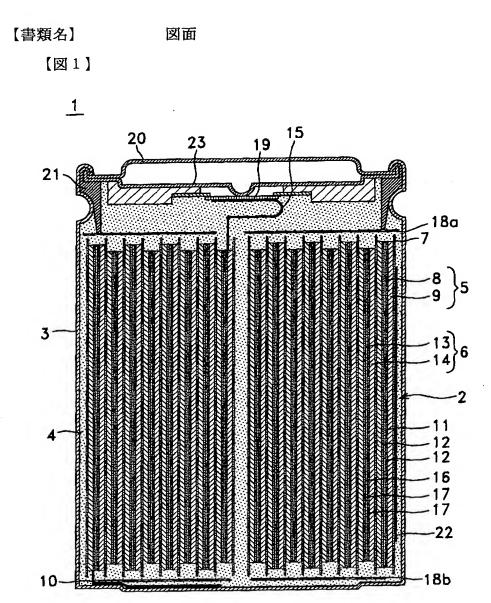
【図1】

本発明を適用したリチウムイオン二次電池の内部構造を示す断面図である。

【符号の説明】

1 リチウムイオン二次電池、2 電池素子、3 外装缶、4 非水電解液、

5 負極、6 正極、7 セパレータ、8 負極基材、9 負極活物質層、10 負極端子、11 負極樹脂膜、12負極金属層、13 正極基材、14 正極 活物質層、15 正極端子、16 正極樹脂膜、17 正極金属層



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 軽量化、高エネルギー密度化を図る。

【解決手段】 負極基材 8 上に負極活物質層 9 が形成された負極 5 と、正極基材 1 3 上に正極活物質層 1 4 が形成された正極 6 と、非水電解液 4 とを備え、負極 基材 8 が、ポリマーを含有する負極樹脂膜 1 1 と、導電性金属を含有する負極金属層 1 2 とを有することにより、負極樹脂膜 1 1 が負極基材 8 を軽量化させ、負極金属層 1 2 が負極基材 8 に電子伝導性を持たせることから、電池特性を損なうことなく軽量化が図られてエネルギー密度を大きくできる。

【選択図】 図1

出願人履歷情報

識別番号

[000002185]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名

ソニー株式会社

2. 変更年月日

2003年 5月15日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名

ソニー株式会社